

**PRODUCTION OF AQUEOUS DISPERSION OF FLUORORESIN****Publication number:** JP8041413**Publication date:** 1996-02-13**Inventor:** KOBAYASHI SATORU; KOGA SUNAO; TSUTSUMI KENTARO**Applicant:** CENTRAL GLASS CO LTD**Classification:**

**- international:** C08F214/18; C08F220/02; C09D5/02; C09D127/12;  
C09D127/14; C09D129/10; C09D133/00; C09D127/12;  
C08F214/00; C08F220/00; C09D5/02; C09D127/12;  
C09D127/14; C09D129/00; C09D133/00; C09D127/12;  
(IPC1-7): C09D127/12; C08F214/18; C08F220/02;  
C09D129/10

**- european:****Application number:** JP19940180211 19940801**Priority number(s):** JP19940180211 19940801**Report a data error here****Abstract of JP8041413**

**PURPOSE:** To obtain the dispersion capable of providing coating film excellent in water resistance and weathering resistance, high in preservability, thus useful as, e.g. a coating, by copolymerization between a fluorolefin, fatty acid vinyl ester and specific unsaturated carboxylic acid at specified proportions under specified conditions. **CONSTITUTION:** This aqueous dispersion is obtained by copolymerization between (A) 10-70mol% of a fluorolefin such as chlorotrifluoroethylene (B) 30-90mol% of a fatty acid vinyl ester such as vinyl acetate, and (C) 0.1-20wt.% of an unsaturated carboxylic acid of the formula (R is H or an organic group; (n) is 3-15) such as 10-undecylenic acid, in the presence of a water-soluble initiator such as potassium persulfate in an aqueous medium.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41413

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 127/12	P F G			
C 0 8 F 214/18	M K K			
220/02	M L Q			
C 0 9 D 129/10	P F P			

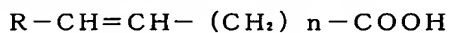
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-180211	(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22) 出願日	平成6年(1994)8月1日	(72) 発明者	小林 悟 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	古賀 直 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	堤 憲太郎 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内
		(74) 代理人	弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 含フッ素樹脂水性分散液の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 第一に含フッ素樹脂塗膜が有する耐水性、耐候性などの優れた物性を損なうことなく、第二にフルオロオレフィン、脂肪酸ビニルエステルなどの多種類の単量体からなる混合物の反応率、共重合性を維持し、第三に反応液は好ましい粒子径のフッ素樹脂分散水溶液とな\*



(式中、Rは水素原子または酸素原子を含むこともある有機基であり、nは3~15の整数である。)で表され

\*り、分散液から調製される塗料は保存安定性に優れるフッ素樹脂の製造方法を提供する。

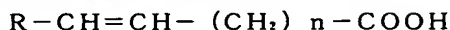
【構成】 10~70モル%のフルオロオレフィン、30~90モル%の脂肪酸ビニルエステルおよび0.1~20モル%の一般式

(1)

る不飽和カルボン酸を水溶性開始剤の存在下水系媒体中で共重合させる含フッ素樹脂水性分散液の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フルオロオレフィン、脂肪酸ビニルエステルおよび不飽和カルボン酸の各構造単位を必須成分とする含フッ素樹脂水性分散液を製造する方法であって、\*



(式中、Rは水素原子または酸素原子を含むこともある有機基であり、nは3～15の整数である。)で表される不飽和カルボン酸を水溶性開始剤の存在下水系媒体中で共重合させることよりなる含フッ素樹脂水性分散液の製造方法。

【請求項2】 フルオロオレフィンがクロロトリフルオロエチレンである請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は含フッ素樹脂の製造法に関し、より詳しくは、塗料用に好適な含フッ素樹脂水性分散液の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、フルオロオレフィンと他の炭化水素系単量体を共重合させた重合体は溶剤に溶解できるうえ耐候性に優れるため広く塗料分野に応用されてきた。例えばフルオロオレフィン、酢酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステルおよび他の単量体から得られる共重合体(特公平4-40365)は各種溶剤に可溶であり、且つ常温で硬化可能であることから、建築分野向けを中心とした塗料として使用されている。また別のフルオロオレフィンを含む重合体は、粉体を溶剤に分散したオルガノゾル塗料(例えば、商品名HYLAR5000™)として使用されている。しかしながら、これらの塗料は有機溶剤を多量に含むために火災の危険性、人体への有害性、大気汚染等の問題がある。

【0003】 また、事実上テトラフルオロエチレンやフッ化ビニリデンなどのフルオロオレフィンのみから得られる重合体に基づく粉体塗料や水性ディスページョン塗料が知られているが、これらは有機溶剤含有量は少ないか、または含まないものの、塗膜形成に際して約180℃以上の温度での加熱処理が必要であり、実用に際して適応範囲が限定されるといった不利がある。

【0004】 これらの問題を解決すべく、フッ素樹脂を造膜成分とする比較的低温での成膜が可能な水を媒体とする塗料が求められている。塗料用に適したフッ素樹脂は、通常、溶液重合法、懸濁重合法などの方法で製造され、それから水性分散液を調製するには、反応終了後の反応液を分散剤を予め加えた水系媒体中に添加したり、反応終了後の反応液から反応溶媒、反応開始剤、その他の添加剤を除去して得た共重合体を機械的に微粒化してそれを水系媒体に界面活性剤などの分散安定化剤とともに混合して調製されることが多いが、前者はそのままでは相当量の有機溶剤を含み、また、後者では多くの工程を踏むので経済的に困難が多く且つ技術的にも困難を

\* 10～70モル%のフルオロオレフィン、30～90モル%の脂肪酸ビニルエステルおよび0.1～20モル%の一般式

## (1)

伴うなどの問題点を内包している。

【0005】 それに対して、生成した含フッ素樹脂が微粒子の分散した水性分散液の形で得られる乳化重合法は水性塗料用樹脂の製造法として適した方法といえる。乳化重合法で塗料用に適した含フッ素樹脂を製造する方法については、フルオロオレフィン、アルキルビニルエーテルおよびカルボン酸ビニルエステルから構成される共重合体の水性分散液を乳化重合法で製造する技術が特開昭61-261367号公報に開示され、同公報にはこのフルオロオレフィン共重合体水分散液が低温造膜性に優れることが記載されている。また、特開平2-240154号公報には、フルオロオレフィン、オレフィン、ビニルエステルまたはビニルエーテル、共重合可能なエチレン性不飽和酸を乳化重合したフルオロオレフィン共重合体水性分散体が記載されている。

【0006】 ところが、乳化重合法においては単量体を水性媒体中に乳化させるための乳化剤が必要となるが、この様な乳化剤を除去することなく生成した水性分散液をそのまま水性塗料組成物として使用する場合、その組成物から形成された塗膜中には乳化剤が残存し、塗膜の耐水性や耐候性を低下させる原因となる。従ってこれらの塗膜は、従来の溶剤型塗料からの塗膜にくらべてその性能が劣るといった問題点を有している。

【0007】 そこで、それ自身他の共重合成分と反応性を有するため重合完了時には水性媒体中に低分子量の乳化剤としては存在しない、所謂「反応性乳化剤」を使用することが提案されている。特開平2-240155号公報には、フルオロオレフィン、オレフィン、ビニルエステルまたはビニルエーテル、スルホン基及び/又はサルフェート基並びにエチレン性不飽和基を同一分子中に含む共重合可能な反応性乳化剤、共重合可能なエチレン性不飽和酸を乳化重合したフルオロオレフィン共重合体水性分散体が記載され、共重合可能なエチレン性不飽和酸の例としてクロトン酸、イタコン酸などが例示されている。

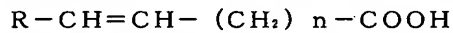
【0008】 また、特開平3-33148号公報にも、含フッ素ビニル単量体とビニルエステル類および/またはビニルエーテル類とを主体とし、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸、内部架橋剤とを共重合可能な反応性乳化剤の存在下に、乳化重合させて得られる含フッ素共重合体水分散液が記載されている。ここで、反応性乳化剤とは、とくにスルホン基及び/又はサルフェート基並びにエチレン性不飽和基を同一分子内に併せ有する化合物をいうとされている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】特開平 2-240154号、特開平 3-33148号各公報などに記載される反応性乳化剤の存在下重合反応を行なう方法では、重合反応終了後に得られる水性分散液の中には乳化剤が存在しないにも拘わらず機械的安定性を有する上に、乳化剤が存在しないため泡立ちが少なく、さらにこの水性分散液から形成された塗膜の耐水性、接着性が優れるという効果が得られることが期待される。しかしながら、反応性乳化剤は、各種のものが知られているとはいえ、基本的に分子中に重合性二重結合とスルホン酸基などの酸基を有する化合物であって、水性分散液を形成する共重合体に共重合されるものと考えられるが、そのような構造単位を含むことが塗料または塗膜の物性を支配することも推測される。

【0010】すなわち、この様な反応性乳化剤を使用することで反応終了後の乳化剤を無くすあるいは減少させることはできるが、共重合体の選択範囲を大きく減じることとなりその応用範囲は限られざるを得ない。

【0011】そこで、本発明では、第一に塗料化し塗膜を形成した場合には本来含フッ素樹脂塗膜が有する耐水性、耐候性などの優れた物性を損なうことなく、第二に\*



(式中、Rは水素原子または酸素原子を含むこともある有機基であり、nは3~15の整数である。)で表される不飽和カルボン酸を水溶性開始剤の存在下水系媒体中での攪拌により共重合させることよりなる塗料用に好適な含フッ素樹脂の水性分散液の製造方法である。

【0014】重合反応終了時の反応液は、粒径の揃った共重合体微粒子が水系媒体中に分散し、凝集物、沈降物等のない均一な分散液であって、別に乳化剤を添加することなく長時間このまま放置しても凝集、沈降等の起こらない保存安定性および機械的安定性に優れた水性分散液であり、この水性分散液から各種の塗料用添加剤を混合することにより得られる塗料組成物を調製するに当たっても界面活性剤などの分散安定剤を添加することなくあるいは少量の添加で安定化させることができるので、この塗料から形成された塗膜は通常的水性分散液塗料が有する欠点である耐候性、耐水性などの欠如という問題点が現れないという特徴を示すものである。

【0015】通常の方法に従ってフルオロオレフィンと脂肪酸ビニルエステルを水性媒体中で乳化重合させるには、単量体のミセルを形成するために乳化剤として金属石鹸などを反応系に存在させなければならないが、一般式(1)で表される不飽和カルボン酸を共重合成分として含む場合には、他に乳化剤を加えることなく、フルオロオレフィン、脂肪酸ビニルエステルなどの多種類の単量体からなる混合物の共重合において反応率、共重合性を維持することができることを見いだした。

【0016】本発明の方法で、敢えて乳化剤を添加することなく不溶性の単量体混合物が良好な反応率、共重

\*含フッ素樹脂を製造する場合に、フルオロオレフィン、脂肪酸ビニルエステルなどの多種類の単量体からなる混合物の反応率、共重合性を維持し、第三に重合により得られた反応液は好ましい粒子径の含フッ素樹脂分散水溶液となり、その分散液または／およびその分散液から調製される塗料は保存安定性に優れた含フッ素樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、フルオロオレフィン、脂肪酸ビニルエステルおよび不飽和カルボン酸を必須成分とする含フッ素樹脂水性分散液を製造する方法について検討したところ、各原料単量体の組成を特定することで、乳化剤を用いることなく重合反応が進行し、得られた反応液は機械的に安定な水性分散液となることを見だし、本発明に到達した。

【0013】すなわち、本発明はフルオロオレフィン、脂肪酸ビニルエステルおよび不飽和カルボン酸の各構造単位を必須成分とする含フッ素樹脂水性分散液を製造する方法であって、10~70モル%のフルオロオレフィン、30~90モル%の脂肪酸ビニルエステルおよび0.1~20モル%の一般式

(1)

性を示すことは意外な現象であってその理由は明確ではないが、一般式(1)で表される不飽和カルボン酸は、それ自身フルオロオレフィンおよび脂肪酸ビニルエステルを水系媒体中で分散安定化させる能力があり、その上、他の共重合成分とともに共重合体に構成単位として取り込まれた状態においては、特定の組成範囲において生成した重合体粒子を水系媒体中で浮遊・分散させることができ、したがって、得られた分散液はことさら分散剤などを添加することなく安定な含フッ素樹脂分散液となるという好ましい性質を呈するものと推測される。

【0017】また本発明の方法により含フッ素樹脂水性分散液を製造する場合、従来用いられてきたアニオン系、カチオン系、ノニオン系または両性界面活性剤などからなる乳化剤を使用しなくても、またはそれらの乳化剤の使用を極微量に抑えても好ましい粒子径の水性分散液が得られ、さらにその水性分散液は分散安定性、機械的安定性などの実用上要求される性能を発揮するという効果が認められる。

【0018】本発明におけるフルオロオレフィンは、他の成分と共重合可能な分子中に少なくとも1つ以上のフッ素原子が含まれている単量体ならば特に限定されないが、例えばクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等炭素原子数が2~6程度のフルオロオレフィンであるが、クロロトリフルオロエチレンが最も好ましいものとして挙げられる。また本発明において、フルオロオレフィンは単独または2種以上を併用して使用することができるが、

その場合にもクロロトリフルオロエチレンを少なくとも一部に使用することが好ましい。

【0019】本発明の原料単量体混合物中のフルオロオレフィンの比率は10～70モル%が好ましく、40～60モル%がより好ましい。10モル%より少ない場合にはその条件で得られた水性分散液から形成された塗膜の耐候性が不十分であり、一方70モル%より多い場合には水性分散液の製造安定性および塗膜形成性が悪くなるために好ましくない。また、40～60モル%では反応収率が充分高く、また、耐候性の良い塗膜性能を得ることができるので特に好ましい。

【0020】本発明における脂肪酸ビニルエステルは、アルキル基とビニル基とがエステル結合を介して結合した化合物であり、特に限定されないが、例えば、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、シクロヘキサノカルボン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類等が挙げられる。これら脂肪酸ビニルエステルは、単独で用いてもよく、また2種以上を混合して用いてもよ

い。

【0021】本発明の原料単量体混合物中の脂肪酸ビニルエステルの比率は30～90モル%が好ましく、比率が30モル%より少ない場合はその条件で得られた水性分散液の塗膜形成性に劣り、90モル%より多い場合には形成した塗膜の耐候性が劣るので好ましくない。

【0022】一般式(1)で表された不飽和カルボン酸は、特に限定されないが、例えば、5-ヘキセン酸、5-ヘプテン酸、6-ヘプテン酸、7-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸、10-ウンデシレン酸、9-ウンデシレン酸、8-ウンデシレン酸、7-ウンデシレン酸、6-ウンデシレン酸、5-ウンデシレン酸、11-ドデシレン酸、10-ドデシレン酸、9-ドデシレン酸、6-ドデシレン酸、5-ドデシレン酸、17-オクタデシレン酸等が例示される。これらは2種以上を併用することもできる。ここでnが3未満のときは分散液の分散安定性に劣り、15を超える場合には重合反応性が低下するといった不具合を生じる。上記不飽和カルボン酸のうち、特に好ましいものとしては、9-デセン酸、10-ウンデシレン酸を挙げることができる。

【0023】本発明の原料単量体混合物中の不飽和カルボン酸の比率は0.1～20モル%が好ましく、0.3～15モル%がより好ましく、0.5～10モル%がさらに好ましい。比率が0.1モル%より少ない場合には水性分散液の分散安定性に劣り、一方、20モル%より多い場合にはその水性分散液から形成された塗膜の耐水性を悪化させるので好ましくない。0.5～10モル%の場合には、塗料化する場合においても比較的他の添加剤の種類および量を任意に調製できるので最も好ましい。

【0024】本発明における含フッ素樹脂は、フルオロオレフィン、脂肪酸ビニルエステルおよび一般式(1)で表される不飽和カルボン酸を必須単量体として共重合させるが、その製造条件およびその物性を大きく変えることのない範囲において、必要に応じてその他の共重合可能な単量体を1種または2種以上併用することができる。以下に非制限的に例示すると、それら単量体としては、(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、4-ペンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸等の不飽和カルボン酸、およびそれらのアルコール残基の炭素数が1～20のモノエステル類あるいはジエステル類、また無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸等の不飽和カルボン酸無水物類もしくはその誘導体、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、酪酸アリル、イソ酪酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、シクロヘキサノカルボン酸アリル等のカルボン酸アリルエステル類、ヒドロキシブチルアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル等の水酸基含有アリルエーテル類、ヒドロキシブチルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、グリセリンモノビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル等のアリルエーテル類、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン等の $\alpha$ -オレフィン類、ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖などの親水性側鎖を持つ不飽和エステル類あるいは不飽和エーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリロイル化合物、さらには10-ウンデシレン酸ナトリウム、11-ドデシレン酸ナトリウム等の、本発明にて必須成分となっている化合物をアルカリ物質で中和したものなどがある。

【0025】本発明に係る含フッ素樹脂はフルオロオレフィン、脂肪酸ビニルエステル、一般式(1)で表される不飽和カルボン酸、および必要に応じてその他のモノマーをラジカル重合することにより得られる。この際、重合媒体としては、水または水と少量の有機溶剤のからなる水性媒体を用いることができる。ここで有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、sec-ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の2価アルコール類、メチルセ

ロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ等のエーテルアルコール類、キシレン、トルエン等の芳香族または脂肪族炭化水素類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類などが例示される。またこれら有機溶剤は単独または2種以上の混合液が使用できる。

【0026】本発明においては、重合反応の際の単量体の反応性、共重合性を維持し併せて生成した分散液の安定性を図る目的から、水系分散液製造時の媒体、および得られた水系分散液のpHを弱酸性〜アルカリ性とすることが重要である。従ってここではpH調節を目的として各種のpH調節剤を用いることが好ましい。かかるpH調整剤としては、無機塩基類、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウム等、有機塩基類、例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン、アンモニア等が例示される。pH調節剤の添加量は、通常重合媒体または分散媒体100重量部当り0.005〜5重量部程度であるが、pHは反応の初期から反応終了時に至る全期間を通じて5〜10に保つようにし、好ましくは6〜9、さらに好ましくは7〜8とするのが良い。pHが10以上では脂肪酸ビニルエステルあるいは他の単量体によっては生成物がゲル化したり、また、pHが5以下の酸性では水性分散液が不安定になり沈降などが起こり好ましくない。

【0027】重合反応の開始は重合開始剤の添加により行われる。かかる重合開始剤としては既知の水溶性開始剤が好ましく採用される。この重合開始剤の例としては、過硫酸塩、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等、過酸化水素並びにこれら開始剤と亜硫酸ナトリウム等の還元剤との組合せからなるレドックス開始剤が

あげられる。重合開始剤の添加量は、総単量体100重量部に対して0.0001〜5重量部である。

【0028】また重合開始温度は、主に重合開始剤の種類に応じて最適値が選定されるが、作業性、重合反応安定性から0〜100℃、好ましくは30〜80℃が採用される。本発明において分散液を製造する場合、分散安定剤は基本的には必要とせず、可能な限り使用量を少量とすることが好ましいが、重合時の共重合性の調節のために各種分散安定剤を使用することも可能である。ここで分散安定剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤等の周知の界面活性剤や、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の水溶性ポリマーが使用できる。これら分散安定剤は単独または2種以上の組合せで使用してもよい。

【0029】ここで界面活性剤を使用する場合、添加量が多いと塗膜の耐水性、耐候性が劣るため総単量体100重量部に対して10重量部以下の添加が好ましい。さらに好ましくは5重量部以下である。また水溶性ポリマーの添加量は、総単量体100重量部に対して0.01〜50重量部程度使用できるが、添加量が多いと塗膜の耐水性の低下を引き起こすため0.01〜20重量部程度の添加量が好ましい。

【0030】本発明で得られた含フッ素樹脂水性分散液は、そのままでも塗料としての使用が可能であるが、塗料化に際しては濃度調整用の水や従来より各種目的のために一般的に添加されている各種添加剤、すなわち可塑剤、有機溶媒、pH調節剤、造膜助剤、分散剤、湿潤剤、顔料、粘度調節剤、レベリング剤、凍結防止剤、防腐剤、防カビ剤、消泡剤、紫外線吸収剤や酸化防止剤等の安定剤などをそれぞれ1種または2種以上混合してもよい。

#### 【0031】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、以下の実施例中の「部」は別途注記しない限り「重量部」を示すものである。

【0032】合成例（含フッ素樹脂水性分散液の製造）  
合成例1

内容積1リットルのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ（耐圧50kg/cm<sup>2</sup>）に、酪酸ビニル12.3部、ベオバー9（シェル（株）製脂肪酸ビニルエステル）79.7部、カプロン酸ビニル61.5部、10-ウンデシレン酸19.9部、イオン交換水300部、過硫酸カリウム1.75部、炭酸ナトリウム10水和物2.69部を仕込んだ。その後オートクレーブを氷水にて冷却し、窒素ガスを5kg/cm<sup>2</sup>になるようにオートクレーブを加圧後に大気圧に復圧する窒素置換操作を3回繰返した後、約10mmHgまで脱気して溶存空気を除去した。さらにオートクレーブ内にクロロトリフルオロエチレンを126.0部導入した後に50℃で24時間反応を行い、固形分48.6%の含フッ素樹脂水性分散液(1)を得た。

合成例2〜5

合成例1と同様の操作にて、表1に記載した単量体、副資材組成にて合成を行い、同表記載の濃度の含フッ素樹脂水性分散液(2)〜(5)を得た。

#### 【0033】

#### 【表1】

10

20

30

40

合成例番号		1	2	3	4	5
単 量 体	CTFE	126.0	121.0	134.0	129.0	129.0
	VBu	12.3	137.0	25.3	25.3	
	V-9	79.7	42.5		81.6	81.6
	VAc		19.9			
	VCp	61.5	82.1		63.0	63.0
	Pr			1.1		
	HBAE		15.0			
	VAA			2.2		
	PKA			11.3		
	DA		19.7			
	UA	19.9		13.8		
	9					
副 資 材	KPS	1.75		2.03	1.80	1.80
	APS		0.16			
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ・10H <sub>2</sub> O	2.69	0.27	2.69	2.69	2.69
	Newcol 293				3.72	44.84
	Newcol 566			1.50		17.93
	イオン交換水	300	300	300	300	300
固形分%		48.6	49.0	48.3	48.1	50.3
分散液番号		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

## 【0034】表中の略号の説明

CTFE：クロロトリフルオロエチレン

VBu：酪酸ビニル

V-9：ベオパー9

VAc：酢酸ビニル

VCp：カブロン酸ビニル

Pr：プロピレン

HBAE：ヒドロキシブチルアリルエーテル

VAA：ビニル酢酸

PKA：ユニオックスPKA-5003(日本油脂(株)製ポリエチレンオキサイド鎖含有アリルエーテル)

DA：9-デセン酸

UA：10-ウンデシレン酸

KPS：過硫酸カリウム

APS：過硫酸アンモニウム

Newcol 293：アニオン系乳化剤(日本乳化剤(株)製 有

効成分40%)

Newcol 566：ノニオン系乳化剤(日本乳化剤(株)製)

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・10H<sub>2</sub>O：炭酸ナトリウム10水和物

## 30 応用例および比較応用例

合成例1～5で得られた含フッ素樹脂水性分散液(1)～(5)を、固形分が50%となるように濃縮および/または希釈操作により濃度調節を行った。さらに28%アンモニア溶液を添加して分散液のpHが7となるように調整して含フッ素樹脂水性塗料(塗料1～5)とした。

【0035】それら含フッ素樹脂水性塗料中の分散粒子の直径、分散安定性、また作成した塗膜の耐水性と耐候性試験方法について以下に記す。さらに表2にそれら試験結果について示す。

## 40 【0036】

【表2】

	実施例			比較例	
分散液番号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
塗料番号	塗料1	塗料2	塗料3	塗料4	塗料5
粒子径 (μm)	0.20	0.20	0.21	0.36	0.18
塗料の保存安定性	変化なし	変化なし	変化なし	沈降分離	変化なし
塗料の安定性 1)	○	○	○	×	○
塗膜の耐水性 2)	○	○	○	○	×
塗膜の耐候性 3)	○	○	○	○	×

## 【0037】・分散液の粒子径測定

含フッ素樹脂水性分散液(1)～(5)中の分散粒子の直径を、粒子径測定装置(堀場製作所(株)製CAPA-700)を用いて測定した。

## ・塗料の保存安定性評価

応用例および比較応用例で得られたそれぞれの水性塗料の分散状態を、50℃にて2週間保存後に目視にて観察した。

## ・塗料の機械的安定性評価

それぞれの水性塗料をディスパー(特殊機化工業(株)製、TK-ホモディスパー)にて、3000rpmで5分間攪拌処理を行って塗料中の凝集物発生の有無を確認し、機械的安定性を評価した。

## \*・成膜方法

それぞれの水性塗料をアルミ板上に塗布し、室温にて1週間乾燥させて塗膜を得た。

## ・塗膜の耐水性評価

塗膜を常温にて水に96時間浸漬した後に外観変化を目視にて観察し、白化の有無を判定して耐水性を評価した。

## ・塗膜の耐候性評価

塗膜をサンシャインウェザオメーターにて2000時間処理を行い、未処理と処理された塗膜の光沢を日本電色工業(株)製の光沢計にて測定し、次式にて光沢保持率を求めて耐候性を評価した。

## 【0038】

$$\text{光沢保持率} = \frac{\text{2000時間後の光沢(60グロス)}}{\text{未処理塗膜の光沢(60グロス)}}$$

光沢保持率＝

未処理塗膜の光沢(60グロス)

1)：○;ディスパー攪拌(3000rpm5min)後に凝集なし

×;ディスパー攪拌(3000rpm5min)後に凝集物発生

2)：○;水浸漬96時間後の塗膜表面に目視にて白化等の外観変化なし

×;水浸漬96時間後の塗膜表面に目視にて白化等の外観変化あり

3)：○;サンシャインウェザオメーター2000時間処理後の光沢保持率が100～80%

×;サンシャインウェザオメーター2000時間処理後の光

沢保持率が80%未満

## 【0039】

【発明の効果】本発明の方法によりフルオロオレフィンと脂肪酸ビニルエステルと特定の不飽和カルボン酸を単量体必須成分として共重合した含フッ素樹脂水性分散液は、それ自体保存安定性、機械的安定性に優れ、それから調製された塗膜は耐水性、耐候性に優れることから各種塗料のベースとして有用である。